

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月5日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/23637 A1

(51) 国際特許分類: C23C 18/18, H01L 35/34

字下富字武野840番地 シチズン時計株式会社 技術研究所内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06504

(22) 国際出願日: 2000年9月22日 (22.09.2000)

(74) 代理人: 弁理士 大澤 敬 (OSAWA, Takashi); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋1丁目20番2号 池袋ホワイトハウスビル818号 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/272610 1999年9月27日 (27.09.1999) JP
特願2000/52762 2000年2月29日 (29.02.2000) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シチズン時計株式会社 (CITIZEN WATCH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0428 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

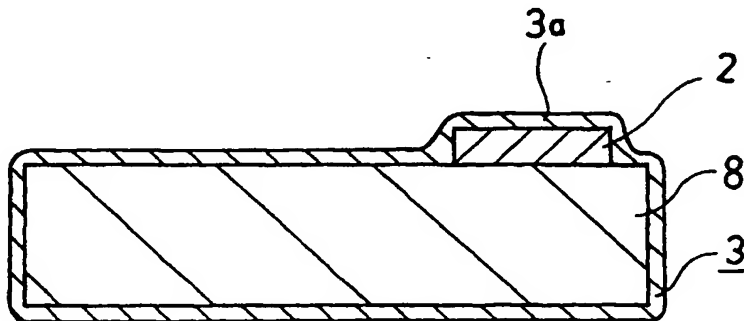
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村哲浩 (NAKAMURA, Tetsuhiro) [JP/JP]; 〒359-8511 埼玉県所沢市大

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLESS PLATING METHOD

(54) 発明の名称: 無電解メッキ方法



(57) Abstract: A metallic film (2) of a metal on which an electroless plating film can be deposited is formed on part of the surface of a thermoelectric semiconductor (8), an object to be plated, made of a material which cannot be directly plated electrolessly. The thermoelectric semiconductor (8) is dipped in an electroless plating bath to form a uniform conductive film (3), i.e., an electroless plating film on the whole surface of the thermoelectric semiconductor (8), including the surface of the metallic film (2).

(57) 要約:

無電解メッキが直接行えない材料の被メッキ体である熱電半導体 (8) の表面の一部に、無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜 (2) 形成した後、その熱電半導体 (8) を無電解メッキ浴に浸漬して金属膜 (2) 上を含む熱電半導体 (8) の全表面に無電解メッキ膜による均一な導電膜 (3) を形成する。

WO 01/23637 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

無電解メッキ方法

技 術 分 野

この発明は、無電解メッキが直接行えない材料の被メッキ体に無電解メッキを行う方法に関し、特に、熱電素子ブロックの熱電半導体の端面に導電膜を形成するのに適した無電解メッキ方法に関する。

背 景 技 術

熱電素子はその両端に温度差を与えると電圧を発生するため熱電発電に利用され、逆に電流を流すと一端では発熱、他端では吸熱が起こるため吸熱現象を利用した冷却装置などにも利用されている。このような熱電素子は構造が簡単であり他の発電機などに比較して微小化に有利であることなどから、電子式の腕時計のような携帯用電子機器への応用も期待されている。

熱電素子は p 型半導体の熱電材料と n 型半導体の熱電材料による熱電対が直列に複数個配列して形成されている。このような一般的な熱電素子の構造について第 19 図を用いて説明する。

第 19 図に示す熱電素子 10 は、p 型と n 型の熱電半導体 1 がエポキシ樹脂からなる絶縁層 4 を介して交互に配置された熱電素子ブロック 11 を有し、各熱電半導体 1 の両側端面に設けられた導電膜 3 と基板 7 上に設けられた銅や金などからなる配線電極 6 とを接続層 5 により接続することによって、熱電素子ブロック 11 が基板 7 と電氣的に接続され、かつその各熱電半導体 1 が直列に接続されている。

熱電素子 10 は、基板 7 に接続するにあたって熱電半導体 1 の両側端面の配線電極 6 と接続する部分に導電膜 3 を形成しているが、それは次の理由による。

接続層 5 は、熱電半導体 1 と配線電極 6 との導通をとるために設けられているが、その接続層 5 をハンダ（半田）で形成した場合、そのスズ成分が熱電半導体 1 の中

に拡散して熱電素子 10 の性能を劣化させることを防止するとともに、ハンダの濡れ性を確保するため導電膜 3 を形成する必要がある。また、接続層 5 を導電接着剤で形成する場合にも、熱電半導体 1 と導電接着剤の接触抵抗が大きいため、導電接着剤との接触抵抗が低い導電膜 3 を形成する必要がある。

ところで、一般に熱電半導体上に導電膜として金属膜を形成する場合にはメッキが行われている。メッキを行う場合には、自己触媒型の無電解メッキ浴を用いる無電解メッキが生産性の点で有利である。ところが、ビスマステルル系又はアンチモン-テルル系の金属間化合物からなる熱電半導体には、無電解メッキを行うことができない。

そのため、熱電半導体のような無電解メッキが行えない材料の表面に導電膜を形成する場合には、通常、電解メッキが行われていた。

しかしながら、電解メッキにより熱電半導体の表面に導電膜を形成するには、熱電半導体に給電しなくてはならないが、熱電半導体の抵抗値による電圧降下のため、給電点から距離が離れるに従って形成されるメッキ膜の厚さが薄くなるという問題があった。このため、メッキ膜による導電膜の厚さがばらついてしまい、ハンダに含まれるスズの拡散防止効果を低下させ、ハンダの濡れ性にも悪影響を与える。

また、このような無電解メッキが行えない材料に導電膜を形成するための方法として、特開平 11-186619 号公報には、熱電半導体に白金やパラジウムなどの触媒を付与して無電解メッキを行う方法が記載されている。

しかし、この方法は、触媒を核として付与して無電解メッキを行う方法であるが、一般にプラスチック上に導電膜を形成する際に用いられる方法である。この方法によると、上述した電解メッキによる膜厚の不均一という問題はなくなるが、次の点に問題があった。

すなわち、この方法では、核となる触媒が熱電半導体以外の部分にも吸着してしまうため、無電解メッキ浴に浸漬すると導電膜が形成される部分の選択性がなくな

ってしまい、導電膜の形成が不要な部分、例えば絶縁物の表面上にも導電膜が形成されてしまうという問題があった。

以上のように、従来、無電解メッキを行えない材料に、無電解メッキにより導電膜を形成することができないという問題だけでなく、無電解メッキにより導電膜を形成するにしても、導電膜の形成される部分の選択性が無くなってしまうという問題があった。

特に、熱電素子の熱電半導体の場合には、大きさが小さく、隣接する熱電半導体が数 μm ～数十 μm 程度の間隔で配置される微細な構造のものもある。構造が微細になるほど熱電半導体にだけ選択的に導電膜を形成することは困難になるから、無電解メッキにより選択的に導電膜を形成することは、熱電素子を生産する上での大きな問題である。

この発明は、このような問題を解決するためになされたもので、無電解メッキが行えない材料でも無電解メッキにより導電膜を形成できるようにすることを目的とし、さらには無電解メッキが行えない材料で形成される熱電半導体の端面に無電解メッキにより均一な導電膜を選択的に形成して、熱電素子の生産性および信頼性を高めることを目的とする。

発明の開示

この発明による無電解メッキ方法は、無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、上記金属膜を形成するか又は上記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有するものである。

また、無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、上記金属膜を形成するか又は上記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬して、上記金属膜又は金属を含む該被メッキ体の表面全体に無電解メッキ

膜を形成する工程と、上記金属膜又は金属とそれを被覆する部分の無電解メッキ膜を上記被メッキ体から除去する工程と、該工程を経た上記被メッキ体を再び無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有する無電解メッキ方法でもよい。

上記いずれの方法においても、上記被メッキ体は、複数種類の材料からなるか又は熱電半導体とすることができる。

また、上記いずれの方法においても、上記無電解メッキ膜を2以上の金属膜からなる二層に形成するとよい。

この発明による無電解メッキ方法は、熱電素子の製造に応用して、以下の各工程を有する無電解メッキ方法としてもよい。

(1) 複数の棒状の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの一方の端面に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成する工程、

(2) 上記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、上記金属膜上および該金属膜が一方の端面に形成された上記熱電半導体の他方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程、

(3) 上記金属膜および該金属膜を被覆する部分の無電解メッキ膜を除去する工程、

(4) 該工程を経た熱電素子ブロックを再び無電解メッキ浴に浸漬して、上記熱電半導体の上記金属膜が除去された端面に無電解メッキ膜を形成する工程、

以上の無電解メッキ方法において、上記(1)～(4)の工程に代えて次の(5)～(8)の各工程を有するようにしてもよい。

(5) 複数の棒状の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの各熱電半導体の少なくとも一方の端面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属を接触させる工程、

(6) 上記金属を接触させた熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、上記各熱電半導体の各端面の上記金属を接触させた部分を除く全面に無電解メッキ膜を形

成する工程、

(7) 上記各熱電半導体に接触させた金属を該各熱電半導体から離間させる工程、

(8) 該工程を経た熱電素子ブロックを再び無電解メッキ浴に浸漬して、上記各熱電半導体の端面の上記金属が接触していた部分に無電解メッキ膜を形成する工程、

以上の無電解メッキ方法において、上記(1)～(8)の工程に代えて次の(9)、(10)の各工程を有するようによい。

(9) 複数の棒状の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの一方の端面において、上記絶縁層とそれを挟んで隣接する両側の上記熱電半導体の各端面の一部に跨るように無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を、各絶縁層の1つ置きに形成する工程、

(10) 上記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、上記金属膜上及び該金属膜が一方の端面の一部に形成された上記熱電半導体の両方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程、

また、上記(1)～(8)の工程に代えて次の(11)、(12)の工程を有するようによい。

(11) 複数の棒状の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの両端面において、上記絶縁層とそれを挟んで隣接する両側の上記熱電半導体の各端面の一部に跨るように無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を、各絶縁層ごとに上記熱電素子ブロックの一方の端面と他方の端面において交互に形成する工程、

(12) 上記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して上記金属膜上及び該金属膜が一方と他方の端面の一部に形成された上記熱電半導体の両方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程、

さらに、上記(1)～(12)の各工程を有するいずれかの無電解メッキ方法において、上記熱電素子ブロックとして、熱電半導体の配列方向の両端部に位置する熱電半導

体の外側面が露出しているものを使用し、上記無電解メッキ膜を形成する工程で、上記両端部に位置する熱電半導体の外側面にも無電解メッキ膜を形成するようにしてもよい。

そして、上記のようにこの発明による無電解メッキ方法を熱電素子の製造に応用する場合には、上記熱電素子ブロックに金属膜を形成する工程の前に、該熱電素子ブロックの端面を粗面にする工程を有するとよい。

また、上記熱電素子ブロックに金属膜を形成する工程の前後に、上記熱電素子ブロックを洗浄する工程を有するとよい。

図面の簡単な説明

第1図は、この発明により熱電半導体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属膜を形成した状態を示す断面図である。

第2図は、第1図に示した熱電半導体と金属膜の全面に無電解メッキ膜による導電膜を形成した状態を示す断面図である。

第3図は、この発明により無電解メッキを行う熱電素子ブロックを模式的に示す断面図である。

第4図から第8図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第1実施例における各工程を順に示す断面図である。

第9図から第11図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第2実施例における各工程を順に示す断面図である。

第12図および第13図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第3実施例における各工程を順に示す断面図である。

第14図から第16図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第4実施例における各工程を順に示す断面図である。

第17図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第1実施例においてプローブを接触させた状態を示す断面図である

第18図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第4実施例において用いられる別の熱電素子ブロックに金属膜を形成した状態を示す断面図である。

第19図は、一般的な熱電素子の構造を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明による無電解メッキ方法を実施するための最良の形態について、図面を用いて詳細に説明する。まず、第1図及び第2図によって、この発明による無電解メッキ方法の基本的な実施形態について説明する。

〔基本的な実施形態：第1図および第2図〕

第1図は、無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の一例である熱電半導体の表面の一部に、無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成した状態を示す断面図である。

この熱電半導体8は、ブロック状に形成されており、一般に、ビスマスーテルル系、アンチモンーテルル系、ビスマスーテルルーアンチモン系、ビスマスーテルルーセレン系などの金属間化合物から形成されているが、鉛ーゲルマニウム系、シリコンーゲルマニウム系などの金属間化合物から形成してもよく、特にこれらに制限されるものではない。

この発明による無電解メッキ方法を実施するには、まず第1図に示すようにこの熱電半導体8の表面上の一部に真空蒸着又はスパッタリングなどによって、無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜2を形成する。このとき形成する金属膜2は、無電解メッキ浴中の金属による析出反応が起こる金属であればよい。例えば、無電解ニッケルメッキを行う場合であれば、パラジウム、白金、ニッケルなどの金属を用いる。なお、金属膜2は、真空蒸着又はスパッタリング以外に無電解メッキ膜が析出可能な金属の粒子と絶縁樹脂で構成された導電性ペーストなどの導電性樹

脂を印刷法などにより配置してもよい。

その後、金属膜 2 を形成した熱電半導体 8 を図示しない無電解メッキ浴に浸漬する。すると、まず無電解メッキ膜が金属膜 2 の表面に析出する。その時、熱電半導体 8 にはその金属膜 2 が接触しているので、熱電半導体 8 は、無電解メッキ浴に対する電位（無電解メッキ浴中の金属と電子の受渡しをするための状態）が変化して、無電解メッキ膜が析出可能になる。そのため、金属膜 2 から析出した無電解メッキ膜が熱電半導体 8 にまで広がり、第 2 図に示すように熱電半導体 8 と金属膜 2 の表面の全体にわたり均一な厚さを有する無電解メッキ膜による導電膜 3 が形成される。

この導電膜 3 は、無電解メッキが行えない材料が上述の熱電半導体の場合には、スズや銅などが熱電半導体中に拡散することを防止する効果の高いニッケル(Ni)で形成するのが望ましいが、特にニッケルに制限されるものではない。

また、導電膜 3 は二種類以上の金属膜を積層して形成してもよい。例えば、導電膜 3 はニッケルからなる金属膜の上に金(Au)又は銅(Cu)からなる金属膜を積層して二層構造としてもよい。こうすると、形成したニッケルからなる金属膜に応力や熱応力が加わることにより発生するクラックを金(Au)又は銅(Cu)の展延性によって防止することが可能となるため、熱電素子の信頼性が向上する。

上述の方法により、導電膜を直接析出させることができないとされていた材料からなる熱電半導体の表面にも無電解メッキによって均一な厚さの導電膜を形成することが可能になり、熱電半導体を使用した熱電素子の生産性を向上させることが可能になる。

この方法による被メッキ体は熱電半導体に限られない。無電解メッキを行うことが不可能とされていた金属であるカドミウム、タングステン、亜鉛、スズ、鉛、ビスマス、アンチモンなどにも、無電解メッキにより導電率の高い金属からなる導電膜を形成することが可能になる。

また、上述のように被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属

膜を形成する代わりに、無電解メッキ膜が析出可能な金属を熱電半導体等の被メッキ体に接触させてクリップなどの器具によりその接触状態を保持しておき、その被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬するようにしてもよい。この方法によっても同様の効果が得られ、被メッキ体の全面に均一な厚さの導電膜を形成することができる。このとき、無電解メッキ膜が析出可能な金属で形成されているクリップを被メッキ体に直に接触させてもよい。またクリップは、その全体ではなく被メッキ体に接触する部分のみが無電解メッキ膜が析出可能な金属から形成されていてもよい。

さらに、第2図に示した金属膜2と金属膜2を被覆する部分の導電膜3aとを取り除いて、その熱電半導体8を再度無電解メッキ浴に浸漬させるようにしてもよい。こうすると、熱電半導体8の表面の全体に導電膜3を形成することが可能である。

次に、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う実施例について第3図から第18図までの図面を用いて詳細に説明する。これらの図において、第19図と対応する部分には同一の符号を付している。

〔第1実施例：第3図から第8図、第17図〕

まず、その第1実施例を第3図から第8図と第17図とによって説明する。この熱電素子ブロックに無電解メッキを行う方法は、上述したこの発明による無電解メッキ方法を応用したものである。

第3図は、その被メッキ体となる熱電素子ブロック11を示す断面図である。この熱電素子ブロック11は、p型とn型の棒状の熱電半導体1がエポキシ樹脂からなる絶縁層4を介して約5～80 μ mの間隔で交互に配置されており、隣接する各熱電半導体1を絶縁層4により絶縁している。

熱電半導体1としては、前述した熱電半導体8と同様に、一般的に用いられるビスマス－テルル系、アンチモン－テルル系、ビスマス－テルル－アンチモン系、ビスマス－テルル－セレン系、あるいは鉛－ゲルマニウム系、シリコン－ゲルマニウム系などの金属間化合物からなるものを用いるが、特にこれらに制限されるもので

はない。

この熱電素子ブロック 11 は、次のようにして形成している。まず、図示しない熱電半導体のブロックにそれぞれ一定ピッチで複数本の溝を設けて櫛歯状に加工したものを p 型、n 型のそれぞれについて用意する。そして、これらを互いの溝と隔壁とが嵌合するように組み合わせてその隙間にエポキシ樹脂を流し込み、次いで、流し込んだエポキシ樹脂を熱処理により硬化させて一体化したブロックを形成する。その後、その一体化したブロックの不要部分を研削して除去すると、熱電素子ブロック 11 が得られる。

次に、第 4 図に示すように、熱電半導体 1 の端面 1 a、1 b を含む熱電素子ブロック 11 の端面 11 a、11 b のうち一方の端面 11 a の全面にわたり、真空蒸着あるいはスパッタリングなどによって金属膜 2 を形成する。この金属膜 2 は、無電解メッキ膜が析出可能な金属、つまり無電解メッキ浴中の金属による析出反応が起こる金属の膜である。例えば無電解ニッケルメッキを行う場合であれば、パラジウム、白金、ニッケルなどの金属によって形成する。なお、金属膜 2 は、真空蒸着又はスパッタリング以外に無電解メッキ膜が析出可能な金属の粒子と絶縁樹脂で構成された導電性ペーストなどの導電性樹脂を印刷法などにより配置してもよい。

続いて、金属膜 2 を形成した熱電素子ブロック 11 を無電解メッキ浴に浸漬する。すると、第 5 図に示すように、金属膜 2 上で無電解メッキ膜の析出反応が起こり、それと同時に各熱電半導体 1 は、無電解メッキ浴に対する電位（無電解メッキ浴中の金属と電子の受渡しをするための状態）が変化して、金属膜 2 が形成されていない側の端面 1 b にも無電解メッキ膜の析出反応が起こる。こうして、熱電半導体 1 には、その端面 1 b にのみ無電解メッキ膜である導電膜 3 を直接形成することができる。

そして、第 6 図に示すように金属膜 2 および金属膜 2 上に形成されて金属膜 2 を被覆している部分の導電膜 3 をエッチングにより除去した後、熱電素子ブロック 1

1を再び無電解メッキ浴に浸漬する。すると、第7図に示すように、熱電半導体1には金属膜2をエッチングにより除去して露出させた端面1aにのみ選択的に導電膜3を形成することができる。この方法によれば、導電膜3が絶縁層4のような不要な部分に形成されるようなことがないため、各熱電半導体1の電氣的な絶縁を確実にすることができ、各熱電半導体1の両端面1a、1b上にのみ導電膜3を形成した信頼性の高い熱電素子が得られる。

また、熱電素子ブロック11に上述のような金属膜2を形成する代わりに、次のようにしてもよい。まず、第17図に示すようにして無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる針状のプロープ14を各熱電半導体1の端面1bの一部に接触させ、あるいは熱電素子ブロックの端面11a(11b)に対応する形状に形成した無電解メッキ膜が析出可能な金属からなるプレート(図示せず)を各熱電半導体1の端面1bに接触させる。そして、そのプロープ14を接触させた熱電素子ブロック11を無電解メッキ浴に浸漬して、そのプロープ14を接触させた部分を除く各熱電半導体1の全面に無電解メッキ膜を析出させる。その後、そのプロープ14を各熱電半導体1から離間させてから熱電素子ブロック11を再度無電解メッキ浴に浸漬し、そのプロープ14が接触していた部分に無電解メッキ膜を析出させる。このようにしても、各熱電半導体1の両端面1a、1b上にのみ導電膜3を形成することができる。

上述のエッチングを行う場合は、第5図に示した熱電素子ブロック11の端面11b側の全面にフォトレジスト(図示せず)を塗布する。これは、既に各熱電半導体1の一方の端面1b上に選択的に形成されている導電膜3をそのフォトレジストにより保護するとともに、熱電素子ブロック11の端面11a側に形成されている金属膜2と導電膜3を確実に除去するためである。なお、不要な金属膜2と導電膜3を除去するための方法としては、エッチング以外に研削による方法もある。

無電解メッキで形成する導電膜3は、スズや銅などの熱電半導体1への拡散を防



止する効果が高いという点でニッケルを用いるのが望ましいが、特にニッケルに制限されるものではない。また、導電膜 3 は二種類以上の金属膜を積層して形成してもよい。例えば、導電膜 3 はニッケルからなる金属膜の上に金 (Au) 又は銅 (Cu) からなる金属膜を積層して二層構造としてもよい。こうすると、形成したニッケルからなる金属膜に応力や熱応力が加わることにより発生するクラックを金 (Au) 又は銅 (Cu) の展延性によって防止することが可能となるため、熱電素子の信頼性が向上する。

次に、第 7 図に示すように各熱電半導体 1 の両側の端面 1 a、1 b 上に導電膜 3 が形成された熱電素子ブロック 1 1 に対し、第 8 図に示すように導電接着剤又はソルダペーストなどの接続材料からなる接続層 9 を印刷法により形成する。この接続層 9 によって p 型と n 型の熱電半導体 1 が交互に接続され、加熱処理を施すと各熱電半導体 1 が電氣的に直列に接続されて熱電素子 2 0 が得られる。

各熱電半導体 1 を直列に接続して熱電素子 2 0 を得るには、第 1 9 図に示したようにしてもよい。すなわち、銅や金などからなる配線電極 6 を形成した基板 7 を用意して、その配線電極 6 と導電膜 3 とをハンダや導電接着剤又は異方性導電接着剤などの接続層 5 により接続することにより、各熱電半導体 1 を直列に接続してもよい。

〔第 2 実施例：第 3 図と第 9 図から第 1 1 図〕

次に、この発明による熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第 2 実施例について、第 3 図と第 9 図から第 1 1 図によって説明する。

この実施例では、前述の第 1 実施例と同様に、第 3 図に示した熱電素子ブロック 1 1 を用い、その他の金属膜、導電膜、無電解メッキ浴などの材料も第 1 実施例と同様のものを用いる。

まず、第 3 図に示した熱電素子ブロック 1 1 に対し、その一方の端面 1 1 a に無電解メッキ膜が析出可能な金属膜 2 を、真空蒸着あるいはスパッタリングなどによって形成する。この金属膜 2 は、メタルマスクなどを用いて、第 9 図に示すように、

各熱電半導体 1 の一方の端面 1 a のうち、隣接する p 型、n 型熱電半導体 1 を絶縁層 4 を挟んで接続するのに必要な部分にのみ選択的に形成する。つまり、熱電素子ブロック 11 の端面 11 a において、絶縁層 4 を挟んで隣接する熱電半導体 1 の両方に跨るようにし、かつ端面 11 a において、金属膜 2 が形成される絶縁層 4 と形成されない絶縁層 4 とが交互に配置されるように、絶縁層 4 の 1 つ置きの一端面 4 a とその両側の熱電半導体 1 の端面 1 a の一部に金属膜 2 を形成する。

次に、この金属膜 2 を形成した熱電素子ブロック 11 を無電解メッキ浴に浸漬する。すると、第 10 図に示すように金属膜 2 上で無電解メッキ膜の析出反応が起こり、それと同時に熱電半導体 1 の一部に金属膜 2 が形成されている（接触している）端面 1 a とその反対側の端面 1 b にも無電解メッキ膜の析出反応が起こる。こうして、各熱電半導体 1 の金属膜 2 を含む各端面 1 a と、その反対側の各端面 1 b 上のみ導電膜 3 を形成することができる。

そして、各熱電半導体 1 の端面 1 b について、導電膜 3 が選択的に形成されている部分に、第 10 図に仮想線で示すように、導電接着剤又はソルダペーストなどの接続材料からなる接続層を印刷法により形成し、p 型と n 型の熱電半導体 1 を交互に接続する。そして、加熱処理を施すと各熱電半導体 1 が電氣的に直列に接続されて熱電素子が得られる。

また、各熱電半導体 1 を直列に接続して熱電素子を得るためには、第 11 図に示すように、銅や金などからなる配線電極 6 を形成した基板 7 を用い、熱電素子ブロック 11 の端面 11 a 側の各導電膜 3 と基板 7 の配線電極 6 とを、ハンダ、導電接着剤、異方性導電接着剤などの接続層 5 によって電氣的に接続し、各熱電半導体 1 を直列に接続して熱電素子 21 としてもよい。

この第 2 実施例によれば、前述の第 1 実施例の場合と異なり、熱電素子ブロック 11 の一方の端面 11 a 側に形成した金属膜を除去する工程が不要であるから、熱電素子が得られるまでの工程が短縮される。したがって、熱電素子の生産性を向上

させることができる。

〔第 3 の実施形態：第 3 図と第 1 2 図および第 1 3 図〕

次に、この発明による熱電素子ブロックに無電解メッキを行う方法の第 3 実施例について、第 3 図と第 1 2 図および第 1 3 図によって説明する。

この実施例では、前述の第 1 実施例と同様に、第 3 図に示した熱電素子ブロック 11 を用い、その他の金属膜、導電膜、無電解メッキ浴などの材料も第 1 実施例と同様のものを用いる。

まず、第 3 図に示した熱電素子ブロック 11 に対して、第 1 2 図に示すように、その両側の端面 11 a、11 b を対象に、無電解メッキ膜が析出可能な金属膜 2 を真空蒸着あるいはスパッタリングなどにより形成する。この金属膜 2 は、メタルマスクなどを用いて、絶縁層 4 の両側の端面 4 a、4 b のうち、交互に 1 つ置きにその両側に配置される p 型および n 型の熱電半導体 1 を互いに接続して、各熱電半導体 1 を直列に接続するのに必要な部分にのみ選択的に形成する。つまり、絶縁層 4 を挟んで隣接する両側の熱電半導体 1 の端面 1 a 又は 1 b の一部に跨るようにし、かつ金属膜 2 が絶縁層 4 の一端面 4 a と他端面 4 b に交互に形成されるようにする。

次に、その金属膜 2 を形成した熱電素子ブロック 11 を無電解メッキ浴に浸漬する。すると、第 1 3 図に示すように各金属膜 2 上で析出反応が起こり、それと同時に熱電半導体 1 の一部に金属膜 2 が形成されている（接触している）端面 1 a 又は 1 b 上と反対側の金属膜 2 が形成されていない端面 1 b 又は 1 a 上にも無電解メッキ膜の析出反応が起こる。こうして、熱電半導体 1 の各端面 1 a、1 b 上と金属膜 2 上にのみ導電膜 3 を形成することができる。

この各導電膜 3 によって、熱電素子ブロック 11 の各熱電半導体 1 が電氣的に直列に接続されるので、第 1 および第 2 実施例のようにして接続層を形成したり、基板を用いたりして隣接する各熱電半導体 1 を交互に接続する工程を行わなくても、各熱電半導体 1 が直列に接続された熱電素子 22 が得られる。したがって、第 1 お

よび第 2 実施例の場合に比較すると、熱電素子を得るまでの工程が短縮されるので、熱電素子の生産性が向上する。

〔第 4 実施例：第 1 4 図から第 1 6 図、第 1 8 図〕

次に、この発明による熱電素子ブロックに無電解メッキを行う方法の第 4 実施例について、第 1 4 図から第 1 6 図と第 1 8 図とによって説明する。

この実施例では、第 1 ～第 3 実施例とは異なり、各熱電半導体 1 のうち、その配列方向の両端部に位置するものの外側の面を絶縁層 4 で被覆せずに、第 1 4 図に示すように露出させた熱電素子ブロック 1 5 を用いるが、その他の金属膜、導電膜、無電解メッキ浴などの材料は、第 1 実施例と同様のものを用いる。

この実施例では、まず、第 1 ～第 3 実施例のいずれかと同様にして熱電半導体 1 の端面 1 a 又は 1 b に金属膜 2 を形成する。第 3 実施例と同様にする場合は、第 1 4 図に示すように、熱電素子ブロック 1 5 に対して、その各絶縁層 4 の端面 4 a と 4 b 上に交互にその両側の各熱電半導体 1 の端面 1 a 又は 1 b の一部に跨るように無電解メッキ膜が析出可能な金属膜 2 を形成する。なお、第 1 実施例と同様にする場合は第 4 図に示すように金属膜 2 を形成する。第 2 実施例と同様にする場合は第 1 8 図に示すように金属膜 2 を形成する。

次いで、この金属膜 2 を形成した熱電素子ブロック 1 5 を無電解メッキ浴に浸漬する。すると、第 1 5 図に示すように、金属膜 2 上で析出反応が起こると同時に、一部に金属膜 2 が形成されている（接触している）熱電半導体 1 の両側端面 1 a、1 b にも無電解メッキ膜の析出反応が起こり、さらに最も外側（配列方向の両端部）に位置する熱電半導体 1 の露出している側面上にも析出反応が起こる。こうして、絶縁層 4 の金属膜 2 が形成されていない端面を除いて各金属膜 2 上と各熱電半導体 1 の両側端面 1 a、1 b 上および両端部に位置する熱電半導体 1 の露出した側面上にも導電膜 3 を形成し、各熱電半導体 1 を直列に接続することができる。

そして、この導電膜 3 を形成した熱電素子ブロック 1 5 を、導電接着剤やハンダ

などの接続材料による接続層 19 を形成して、配線電極 6 を形成した基板 7 に対して第 16 図に示すようにして実装する。それによって、熱電素子ブロック 15 の導電膜 3 と配線電極 6 とが電氣的に接続され、熱電素子 23 が得られる。この場合、熱電素子ブロック 15 (第 15 図) には、配列方向の両端部に位置する熱電半導体 1 の露出した側面にも導電膜 3 が形成されているため、接続層 19 の接触面積を大きくすることができる。したがって、配線電極 6 と導電膜 3 との接続を容易に行うことができ、しかもその接続状態は確実になる。

また、上述した第 1 ～第 4 の各実施例のいずれにおいても、被メッキ体である熱電素子ブロックの金属膜 2 又は導電膜 3 を形成する表面は、エッチング、サンドブラスト、研磨などの方法により粗の状態にしておくのが好ましい。こうすると、導電膜の密着性が向上して確実な導電膜が形成されるので、熱電素子の信頼性が向上する点でより効果的である。

さらに、上述した第 1 ～第 4 の各実施例において、各工程の間で、アルカリ脱脂、超音波洗浄、流水洗浄などの洗浄工程を行うようにするとよい。そうすると、導電膜 3 と熱電半導体 1 との密着力をさらに向上させることができるので、熱電素子の信頼性がより一層向上して効果的である。

産業上の利用可能性

この発明による無電解メッキ方法によれば、無電解メッキによる導電膜を直接析出させることができないとされていた材料にも、無電解メッキを直接行って導電率の高い金属による導電膜を形成することが可能になる。

また、この発明を熱電素子の製造方法に適用すれば、絶縁層と熱電半導体が数 μm から数十 μm の距離で微細に配置されている熱電素子ブロックに対しても、その熱電半導体の両端面だけに均一な厚さの導電膜を選択的に形成することが可能になる。したがって、熱電素子に各熱電半導体の接続層を形成する目的とその接続層からスズや銅などが熱電半導体中へ拡散することを防止する効果を有する導電膜を、

熱電半導体の両端面上へ均一な厚さで容易に形成することができ、熱電素子の生産性および信頼性が向上する。

請 求 の 範 囲

1. 無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、

前記金属膜を形成するか又は前記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有する無電解メッキ方法。

2. 無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、

前記金属膜を形成するか又は前記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬して、前記金属膜又は金属を含む該被メッキ体の表面全体に無電解メッキ膜を形成する工程と、

前記金属膜又は金属とそれを被覆する部分の無電解メッキ膜を前記被メッキ体から除去する工程と、

該工程を経た前記被メッキ体を再び無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有する無電解メッキ方法。

3. 前記被メッキ体が複数種類の材料からなる請求の範囲第1項又は第2項に記載の無電解メッキ方法。

4. 前記被メッキ体が熱電半導体である請求の範囲第1項又は第2項に記載の無電解メッキ方法。

5. 前記無電解メッキ膜を2以上の金属膜からなる二層に形成する請求の範囲第2項に記載の無電解メッキ方法。

6. 複数の棒状の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの一方の端面に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成する工程と、

前記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、前記金属

膜上および該金属膜が一方の端面に形成された前記熱電半導体の他方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程と、

前記金属膜および該金属膜を被覆する部分の無電解メッキ膜を除去する工程と、

該工程を経た熱電素子ブロックを再び無電解メッキ浴に浸漬して、前記熱電半導体の前記金属膜が除去された端面に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法。

7. 複数の棒状の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの各熱電半導体の少なくとも一方の端面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属を接触させる工程と、

前記金属を接触させた熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、前記各熱電半導体の各端面の前記金属を接触させた部分を除く全面に無電解メッキ膜を形成する工程と、

前記各熱電半導体に接触させた金属を該各熱電半導体から離間させる工程と、

該工程を経た熱電素子ブロックを再び無電解メッキ浴に浸漬して、前記各熱電半導体の端面の前記金属が接触していた部分に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法。

8. 複数の棒状の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの一方の端面において、前記絶縁層とそれを挟んで隣接する両側の前記熱電半導体の各端面の一部に跨るように無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を、各絶縁層の1つ置きに形成する工程と、

前記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、前記金属膜上及び該金属膜が一方の端面の一部に形成された前記熱電半導体の両方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法。

9. 複数の棒状の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの両端面において、前記絶縁層とそれを挟んで隣接する両側の前記熱電半導

体の各端面の一部に跨るように無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を、各絶縁層ごとに前記熱電素子ブロックの一方の端面と他方の端面において交互に形成する工程と、

前記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して前記金属膜上及び該金属膜が一方と他方の端面の一部に形成された前記熱電半導体の両方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法。

10. 請求の範囲第6項から第9項のいずれか一項に記載の無電解メッキ方法において、

前記熱電素子ブロックとして、熱電半導体の配列方向の両端部に位置する熱電半導体の外側面が露出しているものを使用し、

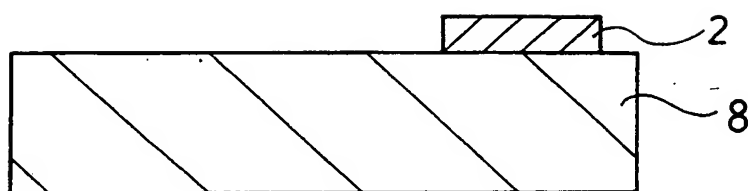
前記無電解メッキ膜を形成する工程で、前記両端部に位置する熱電半導体の外側面にも無電解メッキ膜を形成する無電解メッキ方法。

11. 前記熱電素子ブロックに金属膜を形成する工程の前に、該熱電素子ブロックの端面を粗面にする工程を有する請求の範囲第6項から第9項のいずれか一項に記載の無電解メッキ方法。

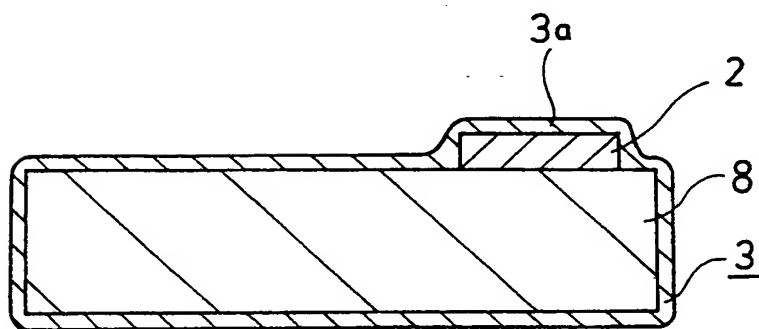
12. 前記熱電素子ブロックに金属膜を形成する工程の前後に、前記熱電素子ブロックを洗浄する工程を有する請求の範囲第6項から第9項のいずれか一項に記載の無電解メッキ方法。

1 / 10

第 1 図

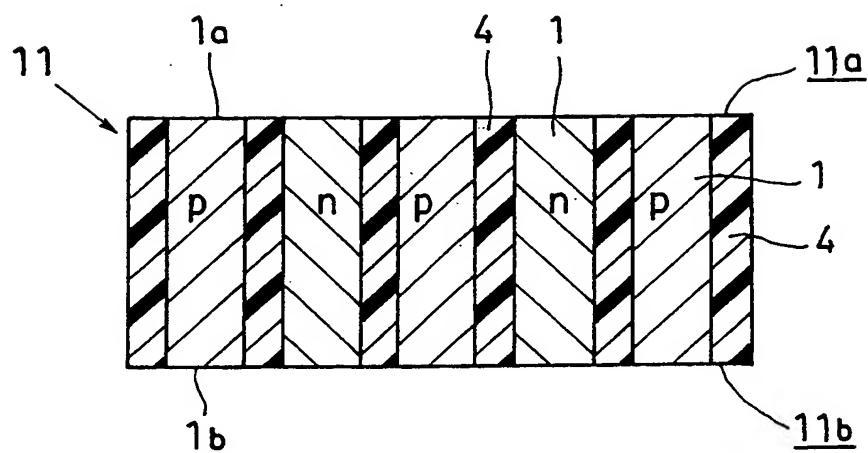


第 2 図

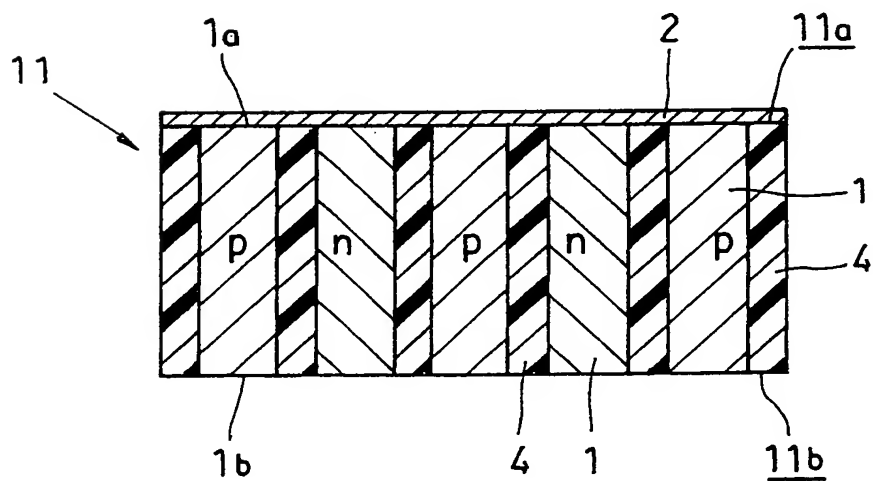


2 / 10

第 3 図

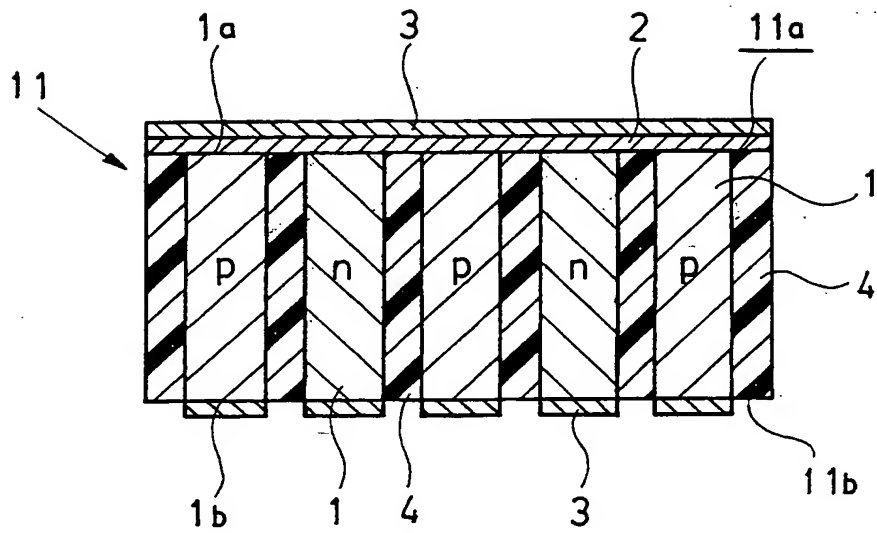


第 4 図

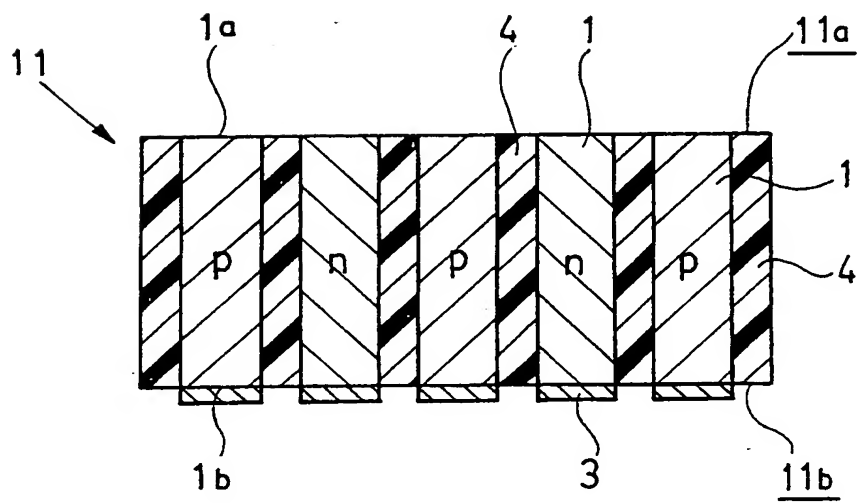


3 / 10

第 5 圖



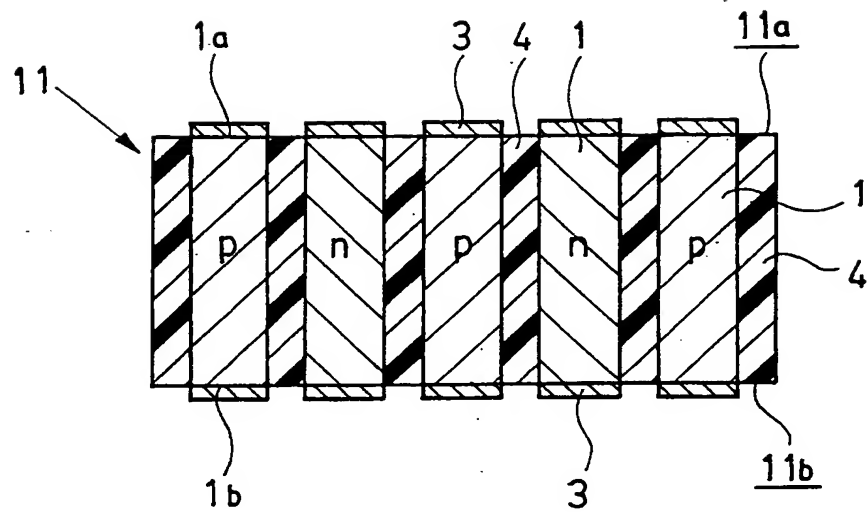
第 6 圖



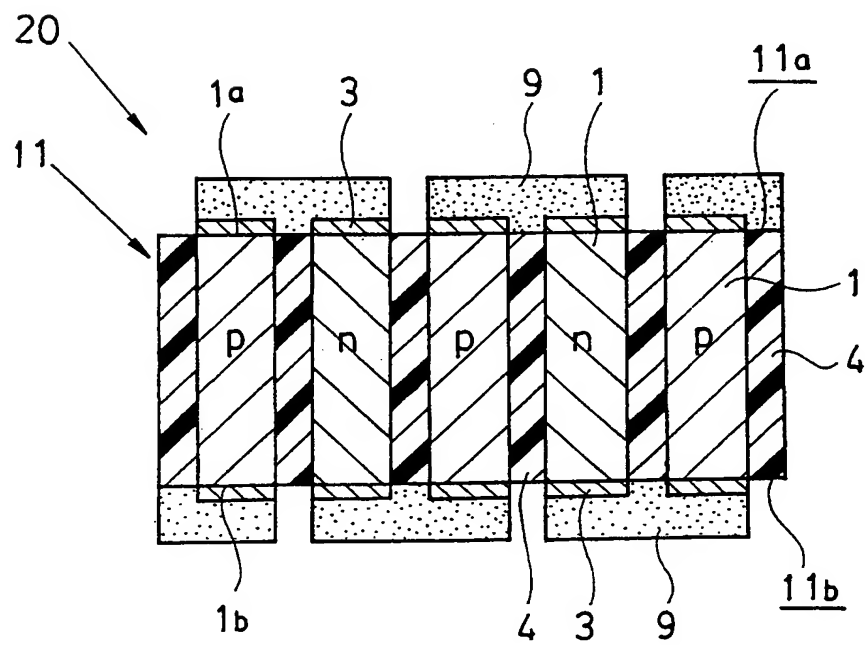


4/10

第 7 図

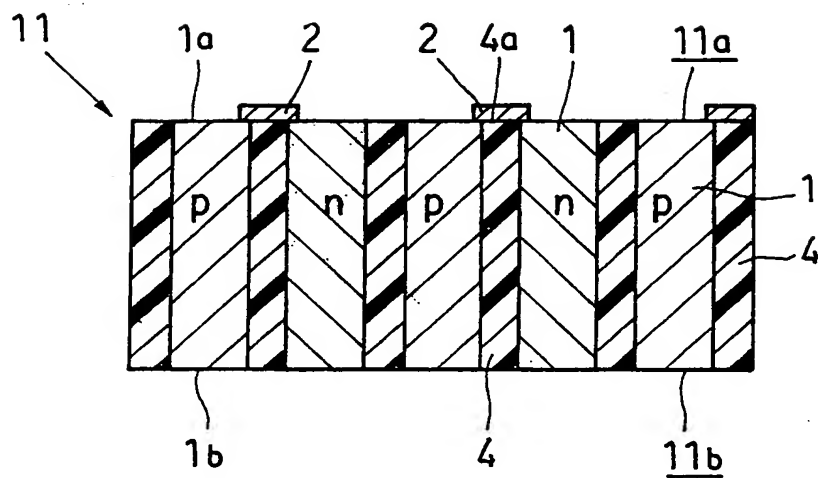


第 8 図

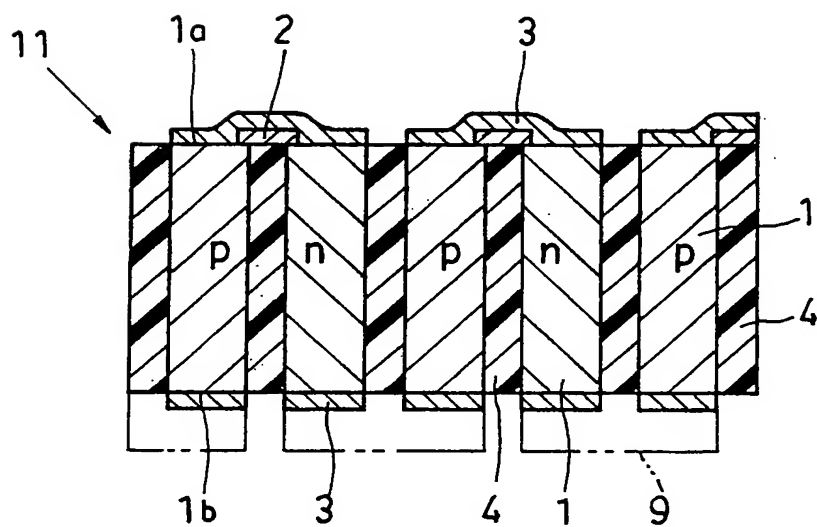


5 / 10

第 9 圖



第 10 圖

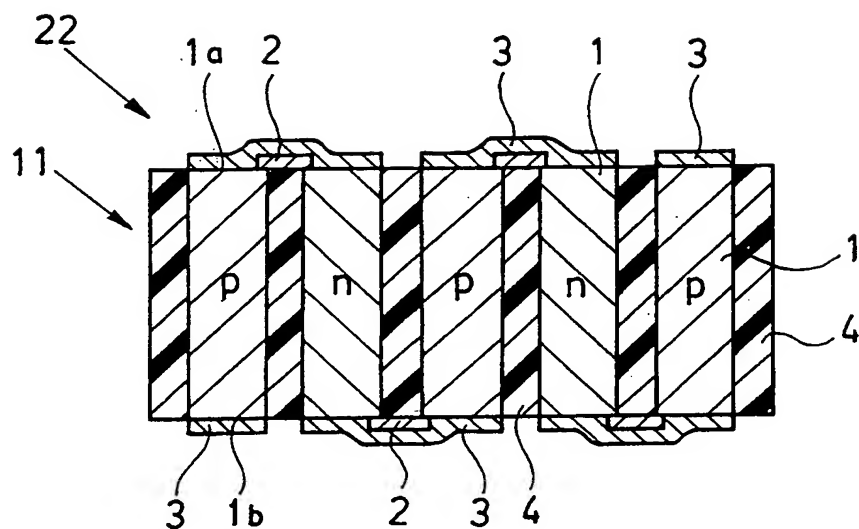




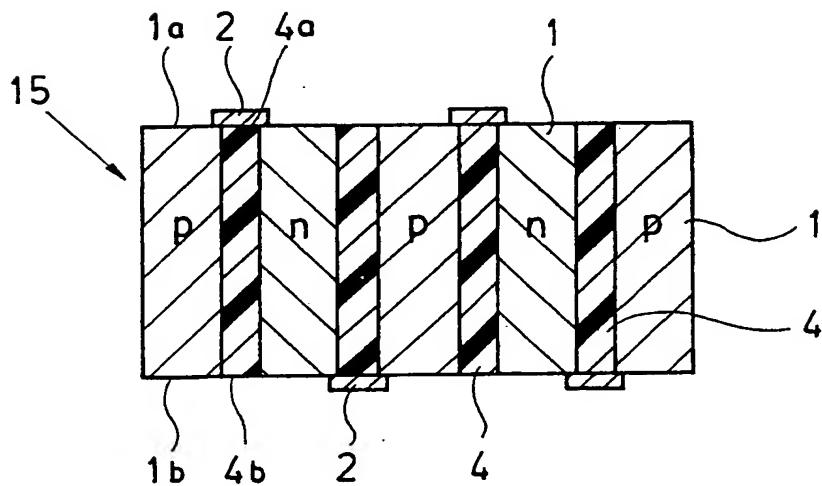


7 / 10

第13 図

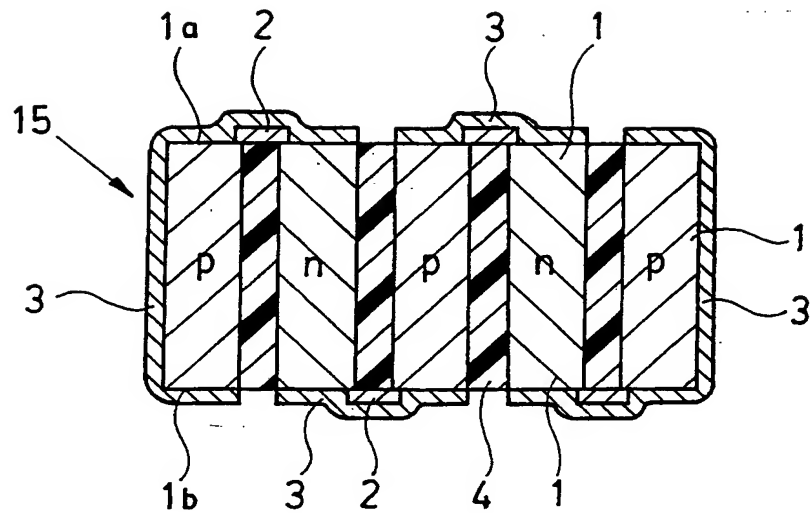


第14 図

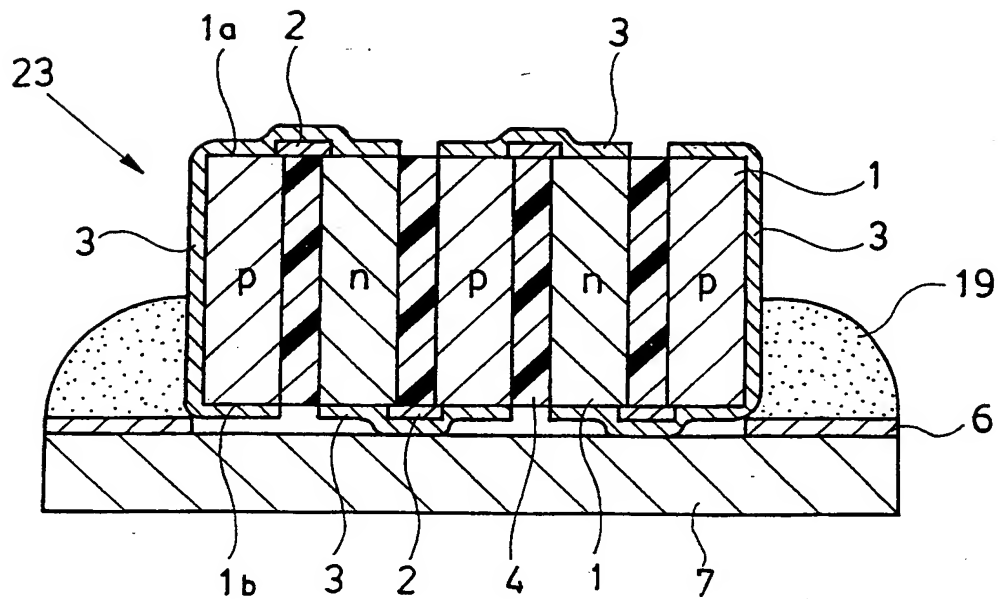




第15図



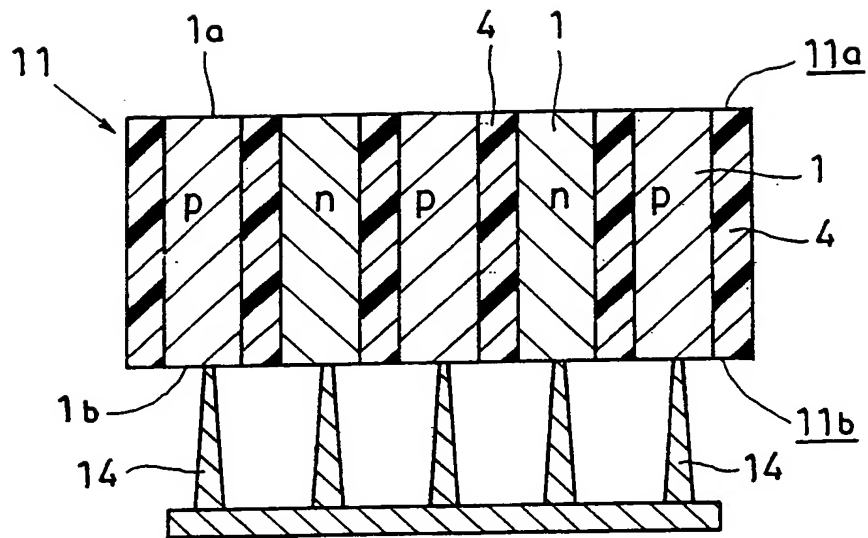
第16圖



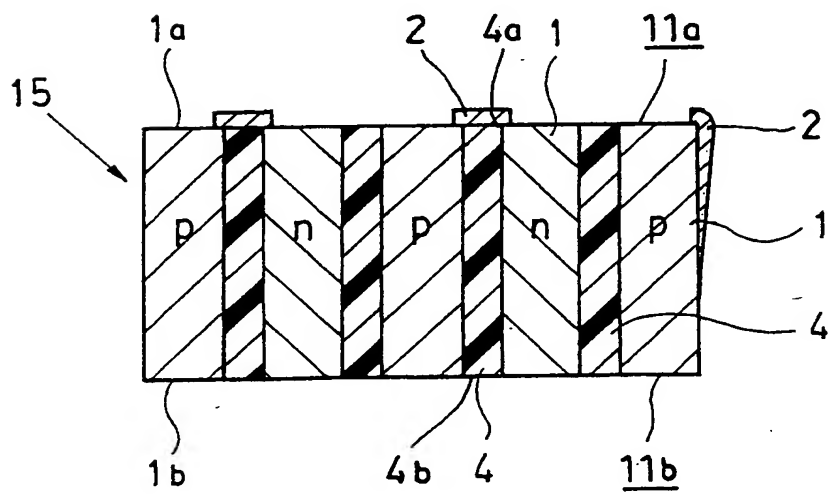


9 / 10

第17図

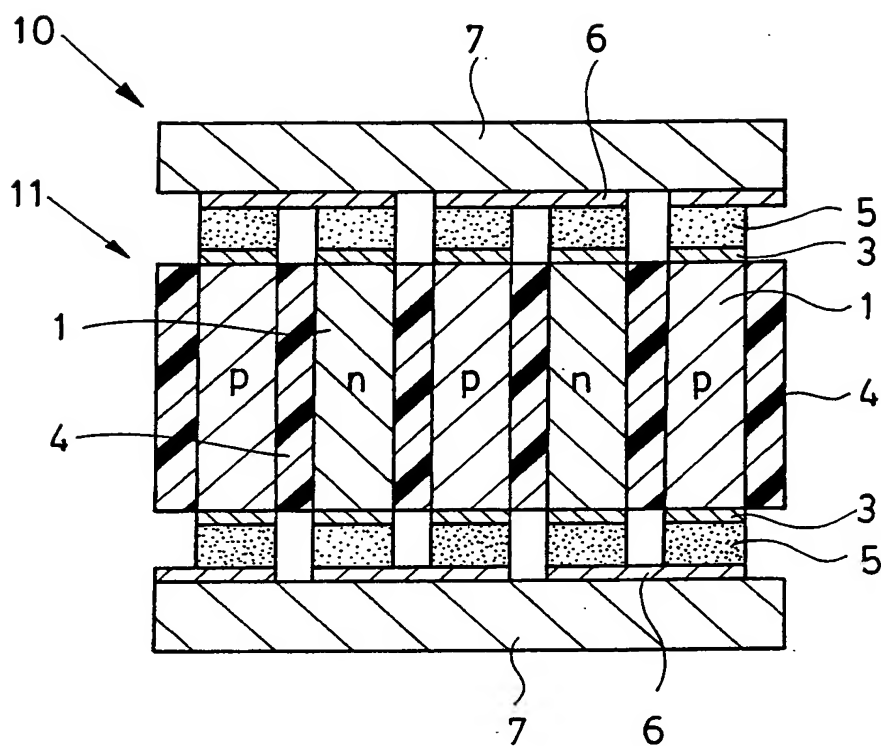


第18図



10 / 10

第19図





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C18/18, H01L35/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C18/00-18/54, H01L35/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-3785, A (Mitsubishi Electric Corporation), 09 January, 1996 (09.01.96), page 2, left column, lines 2 to 11; page 3, right column, lines 14 to 20 (Family: none)	1
X	JP, 62-93391, A (NEC Corporation), 28 April, 1987 (28.04.87), page 1, left column, lines 5 to 10 (Family: none)	1
A	JP, 11-186619, A (AISIN SEIKI CO., LTD.), 09 July, 1999 (09.07.99) (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2000 (06.12.00)

Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C18/18, H01L35/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C18/00-18/54, H01L35/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-3785, A (三菱電機株式会社), 9. 1月. 1996 (09. 01. 96), 第2頁左欄第2-11行, 第3頁右欄第14-20行 (ファミリーなし)	1
X	JP, 62-93391, A (日本電気株式会社), 28. 4月. 1987 (28. 04. 87), 第1頁左欄第5-10行 (ファミリーなし)	1
A	JP, 11-186619, A (アイシン精機株式会社), 9. 7月. 1999 (09. 07. 99) (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

印

4E

8315

電話番号 03-3581-1101 内線 3423



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 PCT-122-00	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/06504	国際出願日 (日.月.年) 22.09.00	優先日 (日.月.年) 27.09.99	
出願人 (氏名又は名称) シチズン時計株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C18/18, H01L35/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C18/00-18/54, H01L35/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-3785, A (三菱電機株式会社), 9. 1月. 1996 (09. 01. 96), 第2頁左欄第2-11行, 第3頁右欄第14-20行 (ファミリーなし)	1
X	J P, 62-93391, A (日本電気株式会社), 28. 4月. 1987 (28. 04. 87), 第1頁左欄第5-10行 (ファミリーなし)	1
A	J P, 11-186619, A (アイシン精機株式会社), 9. 7月. 1999 (09. 07. 99) (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 12. 00

国際調査報告の発送日

19. 12. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4E

8315

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 05 July 2001 (05.07.01)	Applicant's or agent's file reference PCT-122-00
International application No. PCT/JP00/06504	Priority date (day/month/year) 27 September 1999 (27.09.99)
International filing date (day/month/year) 22 September 2000 (22.09.00)	
Applicant NAKAMURA, Tetsuhiro	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

09 February 2001 (09.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer H. Zhou Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

10/088489

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Korean Intellectual Property Office
920 Dunsan-dong, So-gu
302-701 Daejeon Metropolitan City
Republic of Korea

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)
30 October 2002 (30.10.02)

International application No.
PCT/JP00/06504

Applicant's or agent's file reference
PCT-122-00

International filing date (day/month/year)
22 September 2000 (22.09.00)

Priority date (day/month/year)
27 September 1999 (27.09.99)

Applicant

CITIZEN WATCH CO., LTD. et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
09 February 2001 (09.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

P. Asseff

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT-122-00	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06504	International filing date (day/month/year) 22 September 2000 (22.09.00)	Priority date (day/month/year) 27 September 1999 (27.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 18/18, H01L 35/34		
Applicant CITIZEN WATCH CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/>	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>12</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 09 February 2001 (09.02.01)	Date of completion of this report 28 August 2001 (28.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06504

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 2,7-17, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 1,3-6/1, filed with the letter of 11 July 2001 (11.07.2001)
- ☒ the claims:
pages 2,5,10,11,12, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1,3,4,6-9,13-22, filed with the letter of 11 July 2001 (11.07.2001)
- ☒ the drawings:
pages 1-19, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06504

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

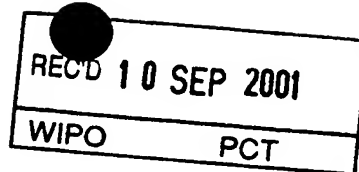
Claims 1-22

The subject matters of claims 1-22 are neither described in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 PCT-122-00	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/06504	国際出願日 (日.月.年) 22.09.00	優先日 (日.月.年) 27.09.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C23C18/18, H01L35/34		
出願人 (氏名又は名称) シチズン株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 12 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - II ☐ 優先権
 - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - IV ☐ 発明の単一性の欠如
 - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - VI ☐ ある種の引用文献
 - VII ☐ 国際出願の不備
 - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 09.02.01	国際予備審査報告を作成した日 28.08.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 木村 孔一 電話番号 03-3581-1101 内線 3423	4E 8315

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 2, 7-17 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 1, 3-6/1 ページ、 11.07.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 2, 5, 10, 11, 12 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 1, 3, 4, 6-9, 13-22 項、 11.07.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-19 図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

1-22

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲

1-22

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-22

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-22

国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

明 細 書

無電解メッキ方法

技 術 分 野

この発明は、無電解メッキが直接行えない材料の被メッキ体に無電解メッキを行う方法に関し、特に、無電解メッキが直接行えない金属または半導体の端面に導電膜を形成するのに適した無電解メッキ方法に関する。

背 景 技 術

熱電素子はその両端に温度差を与えると電圧を発生するため熱電発電に利用され、逆に電流を流すと一端では発熱、他端では吸熱が起こるため吸熱現象を利用した冷却装置などにも利用されている。このような熱電素子は構造が簡単であり他の発電機などに比較して微小化に有利であることなどから、電子式の腕時計のような携帯用電子機器への応用も期待されている。

熱電素子はp型半導体の熱電材料とn型半導体の熱電材料による熱電対が直列に複数個配列して形成されている。このような一般的な熱電素子の構造について第19図を用いて説明する。

第19図に示す熱電素子10は、p型とn型の熱電半導体1がエポキシ樹脂からなる絶縁層4を介して交互に配置された熱電素子ブロック11を有し、各熱電半導体1の両側端面に設けられた導電膜3と基板7上に設けられた銅や金などからなる配線電極6とを接続層5により接続することによって、熱電素子ブロック11が基板7と電氣的に接続され、かつその各熱電半導体1が直列に接続されている。

熱電素子10は、基板7に接続するにあたって熱電半導体1の両側端面の配線電極6と接続する部分に導電膜3を形成しているが、それは次の理由による。

接続層5は、熱電半導体1と配線電極6との導通をとるために設けられているが、その接続層5をハンダ（半田）で形成した場合、そのスズ成分が熱電半導体1の中

ってしまい、導電膜の形成が不要な部分、例えば絶縁物の表面上にも導電膜が形成されてしまうという問題があった。

以上のように、従来、無電解メッキを行えない材料に、無電解メッキにより導電膜を形成することができないという問題だけでなく、無電解メッキにより導電膜を形成するにしても、導電膜の形成される部分の選択性が無くなってしまうという問題があった。

特に、熱電素子の熱電半導体の場合には、大きさが小さく、隣接する熱電半導体が数 μm ～数十 μm 程度の間隔で配置される微細な構造のものもある。構造が微細になるほど熱電半導体にだけ選択的に導電膜を形成することは困難になるから、無電解メッキにより選択的に導電膜を形成することは、熱電素子を生産する上での大きな問題である。

この発明は、このような問題を解決するためになされたもので、無電解メッキが行えない材料でも無電解メッキにより導電膜を形成できるようにすることを目的とし、さらには無電解メッキが行えない材料で形成される熱電半導体の端面に無電解メッキにより均一な導電膜を選択的に形成して、熱電素子の生産性および信頼性を高めることを目的とする。

発明の開示

この発明による無電解メッキ方法は、無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、上記金属膜を形成するか又は上記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬し、該被メッキ体の上記金属膜を形成せずかつ上記金属を接触させていない表面に無電解メッキ膜を形成する工程とを有するものである。

また、無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程

と、上記金属膜を形成するか又は上記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ
浴に浸漬して、上記金属膜又は金属を含む該被メッキ体の表面全体に無電解メッキ

膜を形成する工程と、上記金属膜又は金属とそれを被覆する部分の無電解メッキ膜を上記被メッキ体から除去する工程と、該工程を経た上記被メッキ体を再び無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有する無電解メッキ方法でもよい。

上記いずれの方法においても、上記被メッキ体は、複数種類の材料からなるか又は熱電半導体とすることができる。

また、上記いずれの方法においても、上記無電解メッキ膜を2以上の金属膜からなる二層に形成するとよい。

この発明による無電解メッキ方法は、熱電素子の製造に応用して、以下の各工程を有する無電解メッキ方法としてもよい。

- (1) 複数の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの一方の端面に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成する工程、
- (2) 上記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、上記金属膜上および該金属膜が一方の端面に形成された上記熱電半導体の他方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程、
- (3) 上記金属膜および該金属膜を被覆する部分の無電解メッキ膜を除去する工程、
- (4) 該工程を経た熱電素子ブロックを再び無電解メッキ浴に浸漬して、上記熱電半導体の上記金属膜が除去された端面に無電解メッキ膜を形成する工程、

以上の無電解メッキ方法において、上記(1)～(4)の工程に代えて次の(5)～(8)の各工程を有するようにしてもよい。

- (5) 複数の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの各熱電半導体の少なくとも一方の端面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属を接触させる工程、
- (6) 上記金属を接触させた熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、上記各熱電半導体の各端面の上記金属を接触させた部分を除く全面に無電解メッキ膜を形

成する工程、

(7) 上記各熱電半導体に接触させた金属を該各熱電半導体から離間させる工程、

(8) 該工程を経た熱電素子ブロックを再び無電解メッキ浴に浸漬して、上記各熱電半導体の端面の上記金属が接触していた部分に無電解メッキ膜を形成する工程、

以上の無電解メッキ方法において、上記(1)～(8)の工程に代えて次の(9)、(10)の各工程を有するようにしてもよい。

(9) 複数の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの一方の端面において、上記絶縁層とそれを挟んで隣接する両側の上記熱電半導体の各端面の一部に跨るように無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を、各絶縁層の1つ置きに形成する工程、

(10) 上記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、上記金属膜上及び該金属膜が一方の端面の一部に形成された上記熱電半導体の両方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程、

また、上記(1)～(8)の工程に代えて次の(11)、(12)の工程を有するようにしてもよい。

(11) 複数の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの両端面において、上記絶縁層とそれを挟んで隣接する両側の上記熱電半導体の各端面の一部に跨るように無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を、各絶縁層ごとに上記熱電素子ブロックの一方の端面と他方の端面において交互に形成する工程、

(12) 上記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して上記金属膜上及び該金属膜が一方と他方の端面の一部に形成された上記熱電半導体の両方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程、

さらに、上記(1)～(12)の各工程を有するいずれかの無電解メッキ方法において、上記熱電素子ブロックとして、熱電半導体の配列方向の両端部に位置する熱電半導

体の外側面が露出しているものを使用し、上記無電解メッキ膜を形成する工程で、上記両端部に位置する熱電半導体の外側面にも無電解メッキ膜を形成するようにしてもよい。

そして、上記のようにこの発明による無電解メッキ方法を熱電素子の製造に応用する場合には、上記熱電素子ブロックに金属膜を形成する工程の前に、該熱電素子ブロックの端面を粗面にする工程を有するとよい。

また、上記熱電素子ブロックに金属膜を形成する工程の前後に、上記熱電素子ブロックを洗浄する工程を有するとよい。

さらにこの発明は、無電解メッキが行えない金属または半導体と絶縁物とからなる被メッキ体を用意する工程と、該被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、上記金属膜を形成するか又は上記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬する工程と、該被メッキ体の上記絶縁物を除く表面全体に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法も提供する。

上記無電解メッキが行えない材料として、無電解メッキが行えない金属または半導体を用いることができる。

上記無電解メッキ膜が析出可能な金属として、パラジウム、白金またはニッケルを用いることができる。

上記絶縁物または絶縁層に絶縁性樹脂を用いるとよい。

図面の簡単な説明

第1図は、この発明により熱電半導体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属膜を形成した状態を示す断面図である。

第2図は、第1図に示した熱電半導体と金属膜の全面に無電解メッキ膜による導電膜を形成した状態を示す断面図である。

第3図は、この発明により無電解メッキを行う熱電素子ブロックを模式的に示す

断面図である。

第4図から第8図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第1実施例における各工程を順に示す断面図である。

第9図から第11図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第2実施例における各工程を順に示す断面図である。

第12図および第13図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第3実施例における各工程を順に示す断面図である。

第14図から第16図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第4実施例における各工程を順に示す断面図である。

第17図は、この発明により熱電素子ブロックに無電解メッキを行う第1実施例においてプローブを接触させた状態を示す断面図である

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、

前記金属膜を形成するか又は前記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬し、該被メッキ体の前記金属膜を形成せずかつ前記金属を接触させていない表面に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法。

2. 無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、

前記金属膜を形成するか又は前記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬して、前記金属膜又は金属を含む該被メッキ体の表面全体に無電解メッキ膜を形成する工程と、

前記金属膜又は金属とそれを被覆する部分の無電解メッキ膜を前記被メッキ体から除去する工程と、

該工程を経た前記被メッキ体を再び無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有する無電解メッキ方法。

3. (補正後) 無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、

前記金属膜を形成するか又は前記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有し、

前記被メッキ体が複数種類の材料からなる無電解メッキ方法。

4. (補正後) 無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させ

る工程と、

前記金属膜を形成するか又は前記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有し、

前記被メッキ体が熱電半導体である無電解メッキ方法。

5. 前記無電解メッキ膜を2以上の金属膜からなる二層に形成する請求の範囲第2項に記載の無電解メッキ方法。

6. (補正後) 複数の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの一方の端面に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成する工程と、

前記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、前記金属膜上および該金属膜が一方の端面に形成された前記熱電半導体の他方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程と、

前記金属膜および該金属膜を被覆する部分の無電解メッキ膜を除去する工程と、

該工程を経た熱電素子ブロックを再び無電解メッキ浴に浸漬して、前記熱電半導体の前記金属膜が除去された端面に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法。

7. (補正後) 複数の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの各熱電半導体の少なくとも一方の端面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属を接触させる工程と、

前記金属を接触させた熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、前記各熱電半導体の各端面の前記金属を接触させた部分を除く全面に無電解メッキ膜を形成する工程と、

前記各熱電半導体に接触させた金属を該各熱電半導体から離間させる工程と、

該工程を経た熱電素子ブロックを再び無電解メッキ浴に浸漬して、前記各熱電半導体の端面の前記金属が接触していた部分に無電解メッキ膜を形成する工程とを有

する無電解メッキ方法。

8. (補正後) 複数の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの一方の端面において、前記絶縁層とそれを挟んで隣接する両側の前記熱電半導体の各端面の一部に跨るように無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を、各絶縁層の1つ置きに形成する工程と、

前記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して、前記金属膜上及び該金属膜が一方の端面の一部に形成された前記熱電半導体の両方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法。

9. (補正後) 複数の熱電半導体が絶縁層を介して配置されて一体化された熱電素子ブロックの両端面において、前記絶縁層とそれを挟んで隣接する両側の前記熱電半導体の各端面の一部に跨るように無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を、各絶縁層ごとに前記熱電素子ブロックの一方の端面と他方の端面において交互に形成する工程と、

前記金属膜を形成した熱電素子ブロックを無電解メッキ浴に浸漬して前記金属膜上及び該金属膜が一方と他方の端面の一部に形成された前記熱電半導体の両方の端面に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法。

10. 請求の範囲第6項から第9項のいずれか一項に記載の無電解メッキ方法において、

前記熱電素子ブロックとして、熱電半導体の配列方向の両端部に位置する熱電半導体の外側面が露出しているものを使用し、

前記無電解メッキ膜を形成する工程で、前記両端部に位置する熱電半導体の外側面にも無電解メッキ膜を形成する無電解メッキ方法。

11. 前記熱電素子ブロックに金属膜を形成する工程の前に、該熱電素子ブロックの端面を粗面にする工程を有する請求の範囲第6項から第9項のいずれか一項に記載の無電解メッキ方法。

12. 前記熱電素子ブロックに金属膜を形成する工程の前後に、前記熱電素子ブロックを洗浄する工程を有する請求の範囲第6項から第9項のいずれか一項に記載の無電解メッキ方法。

13. (追加) 無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、

前記金属膜を形成するか又は前記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬して、前記金属膜又は金属を含む該被メッキ体の表面全体に無電解メッキ膜を形成する工程と、

前記金属膜又は金属とそれを被覆する部分の無電解メッキ膜を前記被メッキ体から除去する工程と、

該工程を経た前記被メッキ体を再び無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有し、

前記被メッキ体が複数種類の材料からなる無電解メッキ方法。

14. (追加) 無電解メッキが行えない材料からなる被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、

前記金属膜を形成するか又は前記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬して、前記金属膜又は金属を含む該被メッキ体の表面全体に無電解メッキ膜を形成する工程と、

前記金属膜又は金属とそれを被覆する部分の無電解メッキ膜を前記被メッキ体から除去する工程と、

該工程を経た前記被メッキ体を再び無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有し、

前記被メッキ体が熱電半導体である無電解メッキ方法。

15. (追加) 無電解メッキが行えない金属または半導体と絶縁物とからなる被メッキ体を用意する工程と、

該被メッキ体の表面の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属からなる金属膜を形成するか又は該金属を接触させる工程と、

前記金属膜を形成するか又は前記金属を接触させた被メッキ体を無電解メッキ浴に浸漬する工程と、

該被メッキ体の前記絶縁物を除く表面全体に無電解メッキ膜を形成する工程とを有する無電解メッキ方法。

16. (追加) 前記無電解メッキが行えない材料として、無電解メッキが行えない金属または半導体を用いることを特徴とする請求の範囲第1項記載の無電解メッキ方法。

17. (追加) 前記無電解メッキが行えない材料として、無電解メッキが行えない金属または半導体を用いることを特徴とする請求の範囲第2項記載の無電解メッキ方法。

18. (追加) 前記無電解メッキが行えない材料として、無電解メッキが行えない金属または半導体を用いることを特徴とする請求の範囲第3項記載の無電解メッキ方法。

19. (追加) 前記無電解メッキが行えない材料として、無電解メッキが行えない金属または半導体を用いることを特徴とする請求の範囲第13項記載の無電解メッキ方法。

20. (追加) 前記無電解メッキ膜が析出可能な金属として、パラジウム、白金またはニッケルを用いることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項、第6項から第9項、第13項から第15項のいずれか一項に記載の無電解メッキ方法。

21. (追加) 前記絶縁物に絶縁性樹脂を用いることを特徴とする請求の範囲第15項記載の無電解メッキ方法。

22. (追加) 前記絶縁層に絶縁性樹脂を用いることを特徴とする請求の範囲第6項から第9項のいずれか一項に記載の無電解メッキ方法。

